

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-13026

(43)公開日 平成9年(1997)1月14日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 11/06		9280-4H	C 0 9 K 11/06	Z
H 0 5 B 33/14			H 0 5 B 33/14	

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 21 頁)

(21)出願番号 特願平8-107452

(22)出願日 平成8年(1996)4月26日

(31)優先権主張番号 特願平7-105220

(32)優先日 平7(1995)4月28日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000222118

東洋インキ製造株式会社  
東京都中央区京橋2丁目3番13号

(72)発明者 玉野 美智子

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 鬼久保 俊一

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

(72)発明者 榎田 年男

東京都中央区京橋二丁目3番13号 東洋イ  
ンキ製造株式会社内

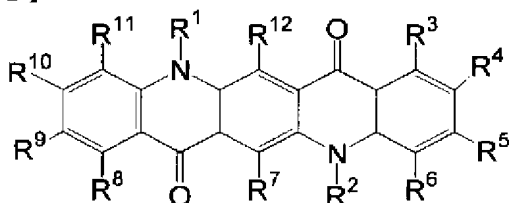
(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子材料およびそれを使用した有機エレクトロルミネッセンス素子

(57)【要約】

【課題】 高輝度・高発光効率であり、発光劣化が少なく信頼性の高いエレクトロルミネッセンス素子を提供することを目的とする。

【解決手段】 一对の電極間に、一層または複数層の有機化合物薄膜よりなる発光層を備えた有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が下記一般式〔1〕で示される化合物を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子。一般式〔1〕

【化1】



〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>2</sup>のうち少なくとも1個は、アルキル基又は芳香族環基を表す。R<sup>3</sup>～R<sup>12</sup>は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アルコキシ基、チオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、

水酸基、メルカプト基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アルキル環基、芳香族環基、複素環基をそれぞれ表す。〕

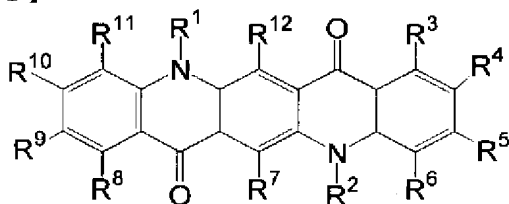
1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式〔1〕で示される化合物であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子材料。

一般式〔1〕

## 【化1】



〔式中、 $R^1 \sim R^2$  のうち少なくとも1個は、置換もしくは未置換のアルキル基又は置換もしくは未置換の芳香族環基を表す。 $R^3 \sim R^{12}$ は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換の脂環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基をそれぞれ表す（隣接した置換基同士で結合して置換もしくは未置換のアルキル環、置換もしくは未置換の芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。）〕。

【請求項2】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が金属錯体化合物および請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

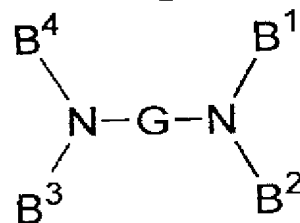
【請求項4】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が芳香族三級アミン化合物および請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 芳香族三級アミン化合物が、下記一般式〔2〕で示される化合物であることを特徴とする請求項4記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔2〕

## 【化2】

2



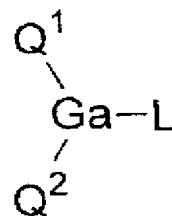
〔式中、 $B^1 \sim B^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。 $G$ は置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。〕

【請求項6】 一对の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子注入層が金属錯体化合物および請求項1記載の有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項7】 金属錯体化合物が、下記一般式〔3〕で示される化合物である請求項3もしくは6記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔3〕

## 【化3】



〔式中、 $Q^1$  および  $Q^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、 $L$  は、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$ （ $R$ は水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。）、 $-O-Ga-Q^3$ （ $Q^4$ ）（ $Q^3$  および  $Q^4$  は、 $Q^1$  および  $Q^2$  と同じ意味を表す。）で表される配位子を表す。〕

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平面光源や表示に使用される有機エレクトロルミネッセンス（EL）素子用発光材料および高輝度の発光素子に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】有機物質を使用したEL素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にELは、発光層および該層をはさんだ一对の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加される

と、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、エネルギー準位が伝導帯から価電子帯に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。

【0003】従来の有機EL素子は、無機EL素子に比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。近年、10V以下の低電圧で発光する高い蛍光量子効率を持った有機化合物を含有した薄膜を積層した有機EL素子が報告され、関心を集めている（アプライド・フィジクス・レターズ、51巻、913ページ、1987年参照）。この方法は、金属キレート錯体を蛍光体層、アミン系化合物を正孔注入層に使用して、高輝度の緑色発光を得ており、6～7Vの直流電圧で輝度は数1000cd/m<sup>2</sup>、最大発光効率は1.5lm/Wを達成して、実用領域に近い性能を持っている。

【0004】しかしながら、現在までの有機EL素子は、構成の改善により発光強度は改良されているが、未だ十分な発光輝度は有していない。また、繰り返し使用時の安定性に劣るという大きな問題を持っている。有機EL素子の発光効率を向上させるために、発光層を発光材料であるホスト物質にゲスト物質をドーピングして作製する技術が開示されている。例えば、発光層中にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体をホスト物質に、クマリン色素もしくはDCM色素を蛍光性ゲスト物質としてドーピングした有機EL素子（ジャーナル・オブ・アプライドフィジクス、65巻、3610ページ、1989年参照）があるが、これらの有機EL素子の発光効率は十分ではなかった。また、発光層中にトリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体をホスト物質に、キナクリドンもしくはキナゾリン化合物を蛍光性ゲスト物質としてドーピングした有機EL素子が開示されている（特開平05-70773号公報）。しかしながら、これらの有機EL素子の初期発光効率は向上しているが、連続して発光させた場合の劣化が著しく、実用上大きな問題があった。これは、発光層に少量の蛍光性ゲスト物質をドーピングする技術が困難なこと、および、開示されたキナクリドンもしくはキナゾリン化合物では、顔料分子同士が強固に凝集しているために、発光層中へ均一にドーピングすることが困難である。このような理由から、発光層中へ均一にドーピングすることが容易な蛍光性ゲスト材料、および、より高い発光効率を持ち、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の開発が望まれているのが現状である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性の優れた有機EL素子の提供にある。本発明者らが鋭意検討した結果、一般式〔1〕で示される化合物の少なくとも一種の有機EL素子材料を少なくとも一層に使用した有機EL素子

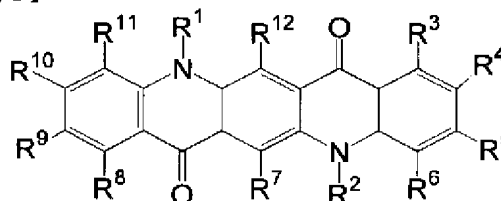
の発光効率が高く、繰り返し使用時での安定性も優れていることを見だし本発明に至った。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、下記一般式〔1〕で示される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子材料である。

【0007】一般式〔1〕

【化4】



〔式中、R<sup>1</sup>～R<sup>2</sup>のうち少なくとも1個は、置換もしくは未置換のアルキル基又は置換もしくは未置換の芳香族環基を表す。R<sup>3</sup>～R<sup>12</sup>は水素原子、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のアルコキシ基、置換もしくは未置換のチオアルコキシ基、シアノ基、アミノ基、モノまたはジ置換アミノ基、水酸基、メルカプト基、置換もしくは未置換のアリールオキシ基、置換もしくは未置換のアリールチオ基、置換もしくは未置換のアルキル環基、置換もしくは未置換の芳香族環基、置換もしくは未置換の複素環基をそれぞれ表す（隣接した置換基同士で結合して置換もしくは未置換のアルキル環、置換もしくは未置換の芳香族環、置換もしくは未置換の複素環式芳香族環、置換もしくは未置換の複素環を形成しても良い。）〕

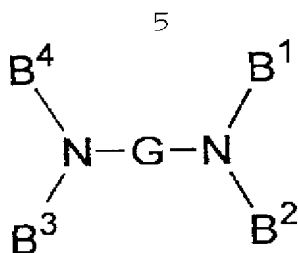
【0008】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、少なくとも一層が上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0009】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が金属錯体化合物および上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0010】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、発光層が芳香族三級アミン化合物および上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0011】更に、本発明は、芳香族三級アミン誘導体が、下記一般式〔2〕で示される化合物である有機エレクトロルミネッセンス素子である。一般式〔2〕

【化5】

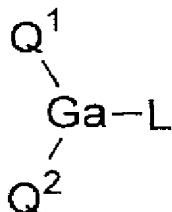


〔式中、 $B^1 \sim B^4$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Gは置換もしくは未置換のアリーレン基を表す。〕

【0012】更に、本発明は、一対の電極間に発光層もしくは発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成した有機エレクトロルミネッセンス素子において、電子注入層が金属錯体化合物および上記有機エレクトロルミネッセンス素子材料を含有する層である有機エレクトロルミネッセンス素子である。

【0013】更に、本発明は、金属錯体化合物が、下記一般式〔3〕で示される化合物である上記有機エレクトロルミネッセンス素子である。一般式〔3〕

【化6】



〔式中、 $Q^1$  および  $Q^2$  は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換のヒドロキシキノリン誘導体、置換もしくは未置換のヒドロキシベンゾキノリン誘導体を表し、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$ （Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。）、 $-O-Ga-Q^3$ （ $Q^4$ ）（ $Q^3$  および  $Q^4$  は、 $Q^1$  および  $Q^2$  と同じ意味を表す。）で表される配位子を表す。〕

【発明の実施の形態】

【0014】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の  $R^1 \sim R^2$  の置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアリル基、トリクロロメチル基、トリフロロメチル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、1, 3-シクロヘキサジエニル基、2-シクロペンテン-1-イル基、2, 4-シクロペンタジエン-1-イリデン基等がある。置換もしくは未置換の芳香族環基としては、フェニル基、ピフェニル基、トリフェニル基、テトラフェニル基、

6

基、3-ニトロフェニル基、4-メチルチオフェニル基、3, 5-ジシアノフェニル基、o-, m-およびp-トリル基、キシリル基、o-, m-およびp-クメニル基、メシチル基、ペンタレニル基、インデニル基、ナフチル基、アズレニル基、ヘプタレニル基、アセナフチレニル基、フェナレニル基、フルオレニル基、アントリル基、アントラキノニル基、3-メチルアントリル基、フェナントリル基、トリフェニレニル基、ピレニル基、クリセニル基、2-エチル-1-クリセニル基、ピセニル基、ペリレニル基、6-クロロペリレニル基、ペンタフェニル基、ペンタセニル基、テトラフェニレニル基、ヘキサフェニル基、ヘキサセニル基、ルビセニル基、コロネニル基、トリナフチレニル基、ヘプタフェニル基、ヘプタセニル基、ピラントレニル基、オバレニル基等がある。

【0015】本発明の一般式〔1〕で示される化合物の  $R^3 \sim R^{12}$  の代表例としては、以下の置換基がある。水素原子、ハロゲン原子としてはフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、置換もしくは未置換のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、ステアリルオキシ基、トリフロロメトキシ基等がある。置換もしくは未置換のチオアルコキシ基としては、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、ブチルチオ基、sec-ブチルチオ基、tert-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基等がある。

【0016】モノまたはジ置換アミノ基としては、メチルアミノ基、ジメチルアミノ基、エチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジプロピルアミノ基、ジブチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビス（アセトオキシメチル）アミノ基、ビス（アセトオキシエチル）アミノ基、ビス（アセトオキシプロピル）アミノ基、ビス（アセトオキシブチル）アミノ基、ジベンジルアミノ基等がある。置換もしくは未置換のアリールオキシ基としては、フェノキシ基、p-tert-ブチルフェニキシ基、3-フルオロフェニキシ基等がある。置換もしくは未置換のアリールチオ基としては、フェニルチオ基、3-フルオロフェニルチオ基等がある。

【0017】置換もしくは未置換の複素環基としては、チオニル基、フリル基、ピロリル基、イミダゾリル基、ピラゾリル基、ピリジリル基、ピラジニル基、ピリミジニル基、ピリダジニル基、インドリル基、キノリル基、イソキノリル基、フタラジニル基、キノキサリニル基、キナゾリニル基、カルバゾリル基、アクリジニル基、フェナジニル基、フルフリル基、イソチアゾリル基、イソキサゾリル基、フラザニル基、フェノキサジニル基、ベンゾチアゾリル基、ベンゾオキサゾリル基、ベンズイミダゾリル基、2-メチルピリジリル基、3-シアノピリジリル基、

10

20

30

40

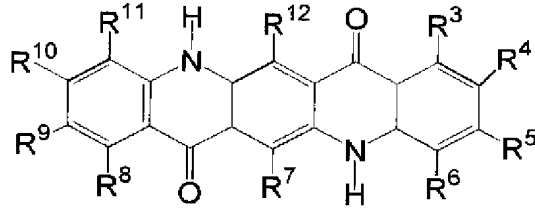
50

基等があるが、上記置換基に具体的に限定されるものではない。

【0018】本発明の一般式〔1〕のキナクリドン系化合物の合成方法は、一般式〔4〕で示される無置換キナクリドンにハロゲン化アルキルもしくはハロゲン化アリールを置換させる方法（西ら、染料と薬品、13巻、81ページ1968年）があるがこれに限定されるものではない。

一般式〔4〕

【化7】



10

\*

化合物	化学構造
(1)	
(2)	
(3)	
(4)	

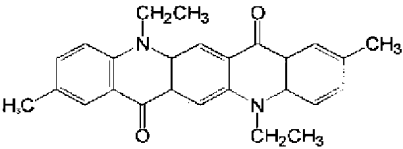
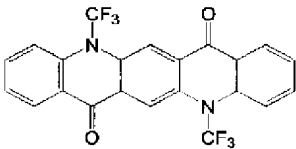
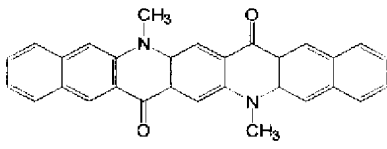
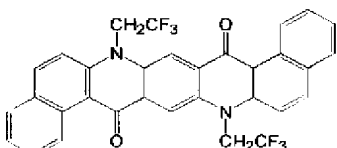
\*〔式中、R<sup>3</sup>～R<sup>12</sup>は上記と同じ意味を表す。〕

【0019】本発明のキナクリドン系化合物の代表例を表1に具体的に例示するが、これらに限定されるものではない。

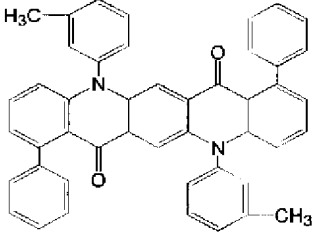
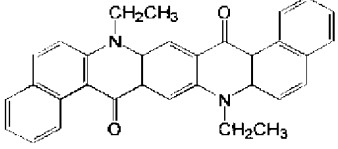
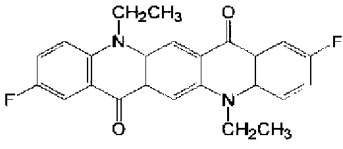
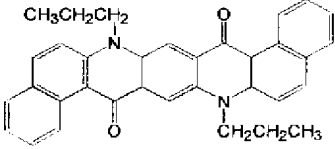
【0020】

【表1】

【0021】

化合物	化学構造
(5)	
(6)	
(7)	
(8)	

【0022】

化合物	化学構造
(9)	
(10)	
(11)	
(12)	

化合物	化学構造
(13)	
(14)	
(15)	
(16)	

【0024】本発明における一般式〔2〕で示される化合物のB<sup>1</sup>～B<sup>4</sup>の具体例は、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基である。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ピレニル基等の窒素原子を含有してもよいアリール基であり、それぞれのアリール基は置換基を有しても良い。Gは、二価のアリーレン基であり、フェニレン基、ビフェニレン基、ターフェニレン基、ナフチレン基、アントリレン基、フェナントリレン基、フルオレニレン \*

\*基、ピレニレン基等の窒素原子を含有してもよい二価のアリーレン基であり、それぞれのアリール基は置換基を有しても良い。

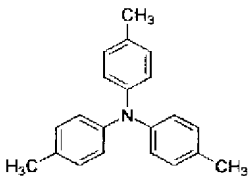
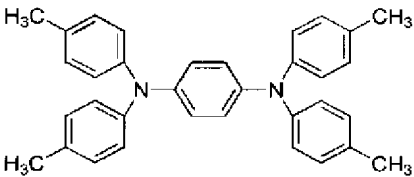
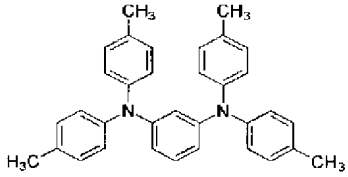
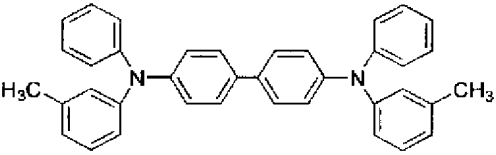
【0025】以下に、効果的な発光材料である本発明の一般式〔2〕の化合物および、その他の材料の具体例を、表2に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

【0026】

【表2】



15

化合物	化 学 構 造
A - 1	
A - 2	
A - 3	
A - 4	

【0027】

化合物	化学構造
A-5	
A-6	
A-7	
A-8	

化合物	化 学 構 造
A - 9	
A - 10	
A - 11	
A - 12	

## 【0029】

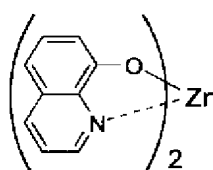
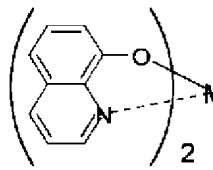
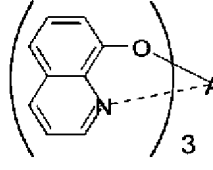
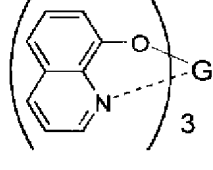
【0030】本発明における一般式〔3〕で示される化合物の $Q^1$ 、 $Q^2$ は、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキノリン誘導体、Lは、ハロゲン原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基、 $-OR$ （Rは水素原子、置換もしくは未置換のアルキル基、置換もしくは未置換のシクロアルキル基、置換もしくは未置換の窒素原子を含んでも良いアリール基である。）、 $-O-Ga-Q^3$ （ $Q^4$ ）（ $Q^*$  40

\*<sup>3</sup> および $Q^4$ は、 $Q^1$ および $Q^2$ と同じ意味を表す。）を示す。ここで、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基、および、 $-OR$ 基のRのアルキル基、シクロアルキル基、窒素原子を含んでも良いアリール基は、前記の一般式〔1〕で記述した $R^1 \sim R^{12}$ と同様の基を表す。

【0031】以下に、本発明の有機EL素子に使用する一般式〔3〕の化合物の代表例および電子注入材料の代表例を、表3に具体的に例示するが、本発明は、この代表例に限定されるものではない。

## 【0032】

## 【表3】

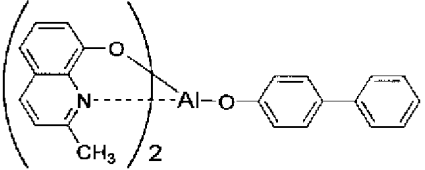
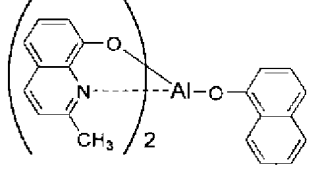
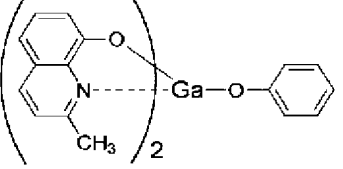
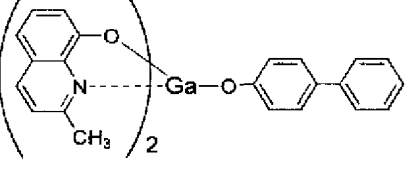
化合物	化学構造
B-1	
B-2	
B-3	
B-4	

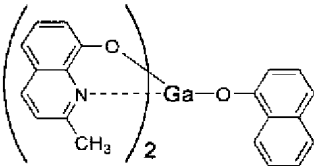
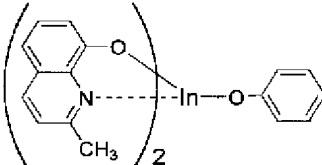
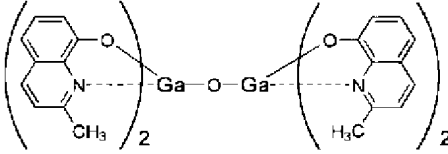
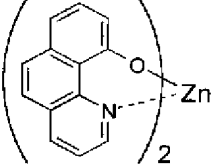
【0033】

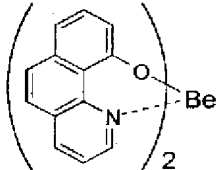
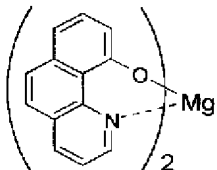
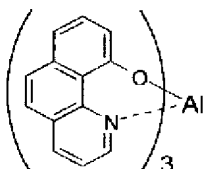
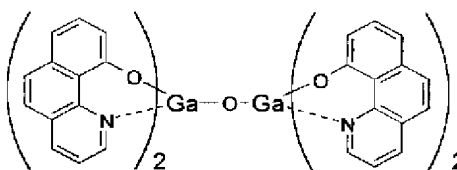
23

化合物	化 学 構 造
B - 5	
B - 6	
B - 7	
B - 8	

【 0 0 3 4 】

化合物	化 学 構 造
B-9	
B-10	
B-11	
B-12	

化合物	化 学 構 造
B-13	
B-14	
B-15	
B-16	

化合物	化学構造
B-17	
B-18	
B-19	
B-20	

【0037】本発明の一般式〔1〕で示される化合物は、固体状態において強い蛍光をもつ化合物であり、電場発光性にも優れている。また、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた正孔注入性および正孔輸送性、金属電極もしくは有機薄膜層からの優れた電子注入性および電子輸送性を併せて持ち合わせているので、発光材料として有効に使用することができ、更には、他の正孔輸送性材、電子輸送性材料もしくはドーピング材料を使用してもさしつかえない。

【0038】有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために正孔輸送材料もしくは電子輸送材料を含有しても良い。多層型は、（陽極／正孔注入層／発光層／陰極）、（陽極／発光層／電子注入層／陰極）、（陽極／正孔注入層／発光層／電子注入層／陰極）の多層構成で積層した有機EL素子がある。一般式〔1〕のキナクリドン化合物は、電子輸送性化合物であるので、その電子輸送性を使用して電子注入層、電子輸送層および電子輸送性発光層等に使用出来る。また、この化合物は、強い蛍光性を有しているため、発光材料として使用することも可能であるが、ドーピング材料として発光層中にて

\*最適の割合でドーピングすることにより、高い発光効率および発光波長の最適な選択が可能になった。

【0039】発光層の発光材料（ホスト物質）としてトリリス（8-ヒドロキシキノリン）アルミニウム錯体等の金属錯体、ドーピング材料（ゲスト物質）として一般式〔1〕の化合物を使用して、発光輝度が高く、繰り返し使用時の安定性に優れた有機EL素子を得ることができる。一般式〔1〕の化合物は、発光層内において、ホスト物質に対して0.001重量％～50重量％の範囲で含有されていることが望ましく、更には0.01重量％～5重量％の範囲が効果的である。本発明の一般式

〔1〕のキナクリドン化合物は、電子輸送性材料としても使用可能である。例えば、発光層中で電子輸送材料としての使用もしくは電子注入層を構成する材料として使用することもできる。本発明の一般式〔1〕のキナクリドン化合物は、化学構造中に一般式〔1〕で規定したように、キナクリドン分子のN-H結合に代わって窒素原子と置換基とが結合しているため、スピンコート法等の湿式成膜法では、溶剤への溶解性が高く各層中で均一に存在させることが可能になった。従って、発光層中で発光材料にドーピングする際にも、それぞれの電極から注入されたキャリアが、発光層内で均一に再結合することが可能になり、高輝度、長寿命の有機EL素子を作製するために極めて効果的である。

30

40

\* 50



## 31

【0040】発光層には、発光材料および発光補助材料に加えて、必要があれば正孔輸送材料や電子輸送材料を使用することもできる。

【0041】有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。また、必要があれば、発光材料、ドーピング材料、キャリア輸送を行う正孔輸送材料や電子輸送材料を二種類以上組み合わせ使用することも出来る。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良く、正孔もしくは電子が効率よく電極から注入され、層中で輸送される素子構造が選択される。

【0042】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料は、4 eVより大きな仕事関数を持つものが好適であり、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NE SA基板と称される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性材料は、4 eVより小さな仕事関数を持つものが好適であり、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0043】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方は素子の発光波長領域において充分透明であることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性を確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明であれば限定されるものではないが、例示すると、ガラス基板、ポリエチレン板、ポリエーテルサルホン板、ポリプロピレン板等の透明性樹脂があげられる。

【0044】本発明に係る有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング等の乾式成膜法やスピコーティング、ディッピング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、各層は適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常膜厚は5 nmから10 μmの範囲が好適であるが、10 nmから0.2 μmの範囲がさらに好ましい。

【0045】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等

## 32

の適切な溶媒に溶解または分散して薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの薄膜においても、成膜性向上、膜のピンホール防止等のため適切な樹脂や添加剤を使用しても良い。このような樹脂としては、ポリスチレン、ポリカーボネート、ポリアリレート、ポリエステル、ポリアミド、ポリウレタン、ポリスルホン、ポリメチルメタクリレート、ポリメチルアクリレート、セルロース等の絶縁性樹脂、ポリ-N-ビニルカルバゾール、ポリシラン等の光導電性樹脂、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性樹脂を挙げることができる。また、添加剤としては、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤等を挙げることができる。

【0046】本発明の有機EL素子に使用できる発光材料またはドーピング材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ペリノン、フタロペリノン、ナフタロペリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアニン、イミダゾールキレート化オキシノイド化合物、キナクリドン、ルブレン等およびそれらの誘導体があるが、これらに限定されるものではない。さらに効果的な発光材料としては、本発明の一般式〔2〕の化合物である。

【0047】正孔輸送材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。具体的には、フタロシアニン系化合物、ナフタロシアニン系化合物、ポルフィリン系化合物、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料等があるが、これらに限定されるものではない。

【0048】電子輸送材料としては、電子を輸送する能力を持ち、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層または正孔輸送材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能の優れた化合物が挙げられる。例えば、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオ

10

20

30

40

50

## 33

キシド、オキサジアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、ペリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等の他、金属錯体化合物も電子輸送材料として使用出来、好ましい例としては、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、ビス(8-ヒドロキシキノリン)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリン)マグネシウム、ビス(ベンゾ(f)-8-ヒドロキシキノリン)銅、ビス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウムオキサイド、トリス(8-ヒドロキシキノリン)ガリウム、トリス(8-ヒドロキシキノリン)インジウム、トリス(5-メチル-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、8-ヒドロキシキノリンリチウム、トリス(5-クロロ-8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ「H」キノリナート)ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ「H」キノリナート)亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート)クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(O-クレゾラート)ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(2-ナフトラート)ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。さらに効果的な発光材料としては、本発明の一般式[3]の化合物である。また、正孔輸送材料に電子受容物質を、電子輸送材料に電子供与性物質を添加して増感させることもできる。

【0049】本発明の一般式[1]の化合物は、発光材料として、もしくはドーピング材料として発光層内での使用することが望ましく、発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料および電子輸送材料の少なくとも一種が同一層に含有されてもよい。また、一般式[1]の化合物は、電子輸送能力を持っているので、電子注入層に使用することも出来る。

【0050】本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル等を封入して素子全体を保護することも可能である。

【0051】以上のように、本発明では有機EL素子に

## 34

一般式[1]の化合物を用いたため発光効率を高くできた。また、この素子は熱や電流に対して非常に安定であり、さらには、低電圧で実用的に使用可能な発光輝度が得られるので、従来まで大きな問題であった経時での劣化、発光時間を大幅に向上させ、有機EL素子の寿命向上に役立てることができた。本発明の有機EL素子は、壁掛けテレビ等のフラットパネルディスプレイや、平面発光体として、複写機やプリンター等の光源、液晶ディスプレイや計器類等の光源、表示板、標識灯等へ応用が考えられ、その工業的価値は非常に大きい。

## 【0052】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づきさらに詳細に説明する。

化合物(1)の合成方法

化合物(2) 2.4部とベンゼン50部、50%水酸化ナトリウム水溶液150部、ベンジルトリエチルアンモニウムクロリド2.1部、ヨウ化エチル57.2部を80℃にて12時間加熱攪拌し、析出した結晶を濾別、メタノール洗浄、乾燥することにより、オレンジ色結晶2.5部を得た。元素分析、分子量分析、NMRスペクトルにより化合物(1)であることを確認した。この化合物の赤外吸収スペクトル(KBr錠剤法)を図1に、蛍光スペクトルを図2に示す。

## 【0053】実施例1~16

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-キノリナート)アルミニウム錯体と表4に記載した化合物とを50:1の重量比で真空共蒸着して膜厚50nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの膜厚の電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層および陰極は、 $10^{-6}$ Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで表4に示す発光輝度が得られた。

## 【0054】

## 【表4】

35

36

実施例	化合物	発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )
1	(1)	1400	4.0
2	(2)	1500	4.4
3	(3)	1450	4.2
4	(4)	1380	3.9
5	(5)	1450	4.2
6	(6)	1350	3.8
7	(7)	1470	4.3
8	(8)	1310	3.6
9	(9)	1400	3.9
10	(10)	1550	4.4
11	(11)	1290	3.7
12	(12)	1500	4.2
13	(13)	1370	3.6
14	(14)	1480	4.2
15	(15)	1450	4.1
16	(16)	1360	3.9

## 【0055】比較例1～3

キナクリドン化合物を実施例の化合物から表3に示すキナクリドン化合物に変える以外は実施例1～16と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。\*

\*この素子は直流電圧5Vで表5に示す発光輝度が得られた。

## 【0056】

## 【表5】

比較例	化合物	発光輝度 ( $\text{cd}/\text{m}^2$ )	発光効率 ( $\text{lm}/\text{W}$ )
1	キナクリドン化合物なし	390	0.92
2	無置換キナクリドン	530	1.31
3	ジメチルキナクリドン	480	1.28

## 【0057】実施例17

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、キナクリドン化合物(14)をクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚50nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および陰極は、 $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで20( $\text{cd}/\text{m}^2$ )の発光輝度が得られた。

## 【0058】実施例18

洗浄したITO電極付きガラス板上に、トリス(8-キノリナート)アルミニウム錯体、キナクリドン化合物(1)、N, N'-ジフェニル-N, N'-(3-メチルフェニル)-1, 1'-ビフェニル-4, 4'-ジアミン、ポリ-N-ビニルカルバゾールを3:0.05:2:5の比率でクロロホルムに溶解分散させ、スピンコーティング法により膜厚100nmの発光層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。発光層および陰極は、 $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで540( $\text{cd}/\text{m}^2$ )の発光輝度が得られた。

## 【0059】比較例4

\*キナクリドン化合物を除く以外は実施例18と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子は直流電圧5Vで180( $\text{cd}/\text{m}^2$ )の発光輝度が得られた。

## 【0060】実施例19

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物(A-4)を真空蒸着して、膜厚40nmの発光材料を得た。次いで、トリス(8-キノリナート)アルミニウム錯体とキナクリドン化合物(3)とを50:1の重量比で蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-6}\text{Torr}$ の真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで210( $\text{cd}/\text{m}^2$ )の発光輝度が得られた。

## 【0061】実施例20

発光材料として、トリス(8-キノリナート)アルミニウム錯体に代えて、ビス(2-メチル-8-キノリナート)(1-ナフトラート)ガリウム錯体にする以外は実施例19と同様の方法で有機EL素子を作成した。この素子は直流電圧5Vで250( $\text{cd}/\text{m}^2$ )の発光輝度が得られた。

## 【0062】実施例21

※50

## 37

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、トリス(8-ヒドロキシキノリン)アルミニウム錯体とキナクリドン化合物(10)とを50:1の重量比で蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、さらに真空蒸着法により[2-(4-tert-ブチルフェニル)-5-(ピフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール]の膜厚20nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで約1450 (cd/m<sup>2</sup>)の発光輝度が得られた。

## 【0063】実施例22

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚50nmの正孔注入層を得た。次いで、発光層として、表2の化合物(A-11)とキナクリドン化合物(3)とを50:1の重量比で蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚100nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層および発光層は $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで110 (cd/m<sup>2</sup>)の発光輝度が得られた。

## 【0064】実施例23

洗浄したITO電極付きガラス板上に、N, N'-(4-メチルフェニル)-N, N'-(4-n-ブチルフェニル)-フェナントレン-9, 10-ジアミンを真空蒸着して、膜厚30nmの正孔注入層を得た。次いで、表2の化合物(A-8)を真空蒸着して、膜厚30nmの発光層を作成し、その上に、表3の化合物(B-12)とキナクリドン化合物(10)とを50:1の重量比で

## 38

蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を得た。その上に、マグネシウムと銀を10:1で混合した合金で膜厚150nmの電極を形成して有機EL素子を得た。正孔注入層、発光層、電子注入層および陰極は、 $10^{-6}$  Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子は直流電圧5Vで約1450 (cd/m<sup>2</sup>)の発光輝度が得られた。

## 【0065】実施例24

電子注入層に表3の化合物(B-3)とキナクリドン化合物(16)を50:1の重量比で蒸着して、膜厚30nmの電子注入層を作成する以外は実施例20と同様の方法で有機EL素子を作製して発光輝度を測定した。この素子は直流電圧5Vで1510 (cd/m<sup>2</sup>)の発光輝度が得られた。

【0066】本実施例で示された全ての有機EL素子について、3 (mA/cm<sup>2</sup>)で連続発光させたところ、10000時間以上安定な発光を観測することができたが、同条件で作製した比較例の有機EL素子は、500時間以下の発光時間で初期の発光輝度の半分以下になり、本発明の有機EL素子の効果は明確であった。本発明の有機EL素子は発光効率、発光輝度の向上と長寿命化を達成するものであり、併せて使用される発光材料、ドーピング材料、正孔輸送材料、電子輸送材料、増感剤、樹脂、電極材料等および素子作製方法を限定するものではない。

## 【0067】

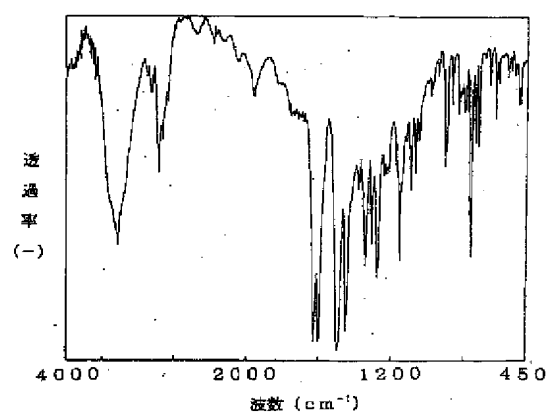
【発明の効果】本発明により、従来に比べて高発光効率、高輝度であり、長寿命の有機EL素子を得ることができた。これは、本発明で示した化合物を有機EL素子に使用することにより、湿式および乾式成膜法が容易であり、発光材料に対して均一に存在し、濃度消光による発光効率の低下も解決でき、高い発光効率を持つ有機EL素子を容易に作製することが可能になった。

## 【図面の簡単な説明】

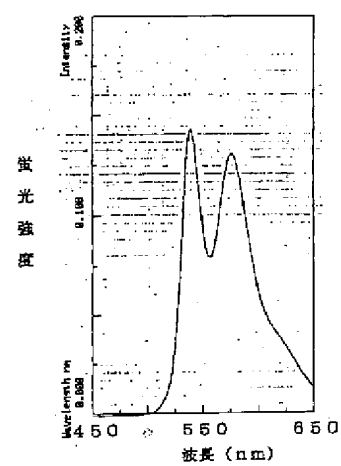
【図1】化合物1の赤外線吸収スペクトル

【図2】化合物1の蛍光スペクトル

【図1】



【図2】



**PAT-NO:** JP409013026A  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** JP 09013026 A  
**TITLE:** MATERIAL FOR ORGANIC  
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND  
ORGANIC ELECTROLUMINESCENT  
ELEMENT USING THE SAME  
**PUBN-DATE:** January 14, 1997

**INVENTOR-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TAMANO, MICHIKO	
ONIKUBO, SHIYUNICHI	
ENOKIDA, TOSHIO	

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

NAME	COUNTRY
TOYO INK MFG CO LTD	N/A

**APPL-NO:** JP08107452

**APPL-DATE:** April 26, 1996

**INT-CL (IPC):** C09K011/06 , H05B033/14

**ABSTRACT:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electroluminescent element having a high luminance, a high luminous efficiency, reduced emission deterioration and high reliability.

SOLUTION: An organic electroluminescent element having a luminescent layer made of at least one thin organic compound layer between a pair of electrodes, wherein the luminescent layer is the one containing a compound represented by the formula (wherein at least either R1 or R2 is an alkyl or an aromatic ring group; R3 to R12 are each hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl, an alkoxy, a thioalkoxy, cyano, amino, a mono- or a di-substituted amino, hydroxyl, mercapto, an aryloxy, an arylthio, an alkyl ring group, an aromatic ring group or a heterocyclic group) is provided.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO